フィラー充てんゴム配合の粘弾性挙動に
及ぼす変形履歴の影響村岡 清繁^{*1}・太田 武^{*1}・大久保博正^{*1}・八木 則子^{*1}・升田利史郎^{*2}

Effects of Deformation History on Viscoelasticity of Filled Rubber Compounds

Kiyoshige Muraoka¹, Takeshi Ohta¹, Hiromasa Ohkubo¹, Noriko Yagi¹, and Toshiro Masuda²¹Sumitomo Rubber Industries LTD., 2-1-1, Tsutsui-cho, Chuo-ku, Kobe 651-0071 Japan²Faculty of Engineering, Kogakuin University, 1-24-2, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-8677 Japan

Effects of deformation history and surface activity of carbon black on viscoelastic behavior of carbon black filled rubbers were investigated. Storage modulus (G') decreased by the repeated strain sweeps in the strain region of $\gamma = 0.001 \sim 0.4$. The change in G' depends on maximum strain, $\gamma_{\max}$. As the $\gamma_{\max}$ increases, the G' in the small strain region drops. The samples showed recovery in G' by being kept at a given temperature. The degree of recovery in G' was found to depend on the temperature and the surface activity of carbon black. The degree of recovery in G' for graphitized carbon black filled compound which has weak interaction between polymer and filler, is higher compared to the nongraphitized one. The recovery behavior in G' for graphitized carbon black was found to be due to viscosity of rubber for matrix.

(Received on March 5, 2003)

(Accepted on August 8, 2003)

Key Word : Viscoelastic properties, Repeated strain sweeps, Filler, Surface activity, Deformation history

1. 緒 言

原料ゴムにカーボンブラックやシリカ等のフィラーを高充てんすると、フィラーによる構造形成によって弾性率や強度が増加することがよく知られている¹⁾。これらのゴム材料は強度や弾性率が高い特徴を利用して、タイヤやシューズなどに用いられている。それによって製品に必要な摩擦や摩擦等の特性を満たしている²⁾。粘弾性特性値の測定は、タイヤにとって重要な摩擦や転がり抵抗などの特性を推定する手法としてよく用いられている³⁻¹¹⁾。また、このような充てんゴム材料に変形が繰り返し加えられると、フィラーの凝集構造や粘弾性特性が変化することもよく知られている。そのため、従来はタイヤ用ゴム材料の粘弾性特性の測定は、測定中にフィラー凝集構造の変化の少ないひずみの小さな領域で行われてきた。その一方で、FEM解析技術の進歩に伴い実走行時にタイヤゴム材料にかかるひずみや応力の大きさを計算で求めることが可能になった。例えば、制動時にトレッドゴム材料にかかる応力の計算によると、トレッドゴムブロックには10%前後の変形が発生していると計算される。また、芥川らは表面ゴムは路面の間において約0.23MHzの振動数で約300%の高いひずみ

を受けていると推定している¹²⁾。このように、タイヤが実際に使用される条件下では、ゴム材料には力学的線形範囲を超える荷重あるいは変形が繰り返し加えられている。したがって、非線形領域での粘弾性特性の解析が、より精度の良いタイヤ性能予測には重要である。最近に至って、このような観点からフィラーを高充てんしたゴム材料に高ひずみ下で繰り返し変形を与えた時の粘弾性特性についての研究がなされている¹³⁻¹⁶⁾。例えば、Wangら¹³⁾はカーボンブラックやシリカを高充てんした配合ゴムに、振幅100%までの繰り返しひずみを与えた時の粘弾性特性値の変化挙動について調べた。その結果、与える最大ひずみ振幅が大きくなると粘弾性特性値が変化することおよびフィラーの種類が異なると変化挙動が異なることを明らかにした。しかし、その変化挙動がどのような構造に起因するかは言及していない。また、五十野ら^{14,15)}は試料に大変形を印加した前後の動的弾性率を測定する手法でフィラー充てんゴム材料の化学網目と物理網目(フィラー網目)の分離を試みている。

本研究では、フィラーを高充てんした配合ゴムに、数十%前後の大きな変形を与えた時の粘弾性特性の変化と、フィラー表面特性の関係を明らかにすることを目的としている。

^{*1}住友ゴム工業㈱(〒651-0071 神戸市中央区筒井町2-1-1)^{*2}工学院大学工学部(〒163-8677 東京都新宿区西新宿1-24-2)

Table1 Prescription for sample compounds expressed by phr

Sample Code	A	B	C
SBR(SBR1502)	100	100	100
CB(N220)	50		
CB(#4000)		50	
Stearic Acid	2	2	2
Zinc Oxide	3	3	3
Sulfur	1.5	1.5	1.5
Accelerator(TBBS)* ¹	1	1	1
Accelerator(D)* ²	1	1	1

*¹: N-*tert*-butyl-2-benzothiazolesulfenamide

*²: Diphenylguanidine

2. 実験

2.1 試料

原料ゴムにはJSR(株)製の乳化重合スチレン-ブタジエンゴム(#1502:ガラス転移温度-52℃)を用いた。フィラーとしては三菱化学(株)製のカーボンブラック(N220:1次粒子径約22nm)を用いた。また、ポリマーとの相互作用の少ないカーボンブラックとしてN220のグラファイト化処理品である三菱化学(株)製特殊カラーブラック(#4000:1次粒子径約24nm)を用いた。配合剤として用いた酸化亜鉛、ステアリン酸、硫黄、N-*tert*-butyl-2-benzothiazolesulfenamideおよびDiphenylguanidineは市販品である。

試料配合の内容をTable1に示す。混練には1.7Lバンバリミキサーを用いた。まず、原料ゴムをローター回転数77rpmで1分間素練した後、加硫系を除いた配合剤を投入し3分間混練を行い排出した。次に、排出した配合物と加硫系を8inchロールを用いて混合し約2mmの未加硫ゴムシートを作成した。この未加硫ゴムシートを所定寸法に裁断、170℃で20分間加圧加熱し加硫ゴムシートを調製し試料とした。

2.2 測定

粘弾性特性の測定にはレオメトリックスサイエンティフィック社製粘弾性スペクトロメーター(ARES)を用いた。直径8mmの平行プレートを用い、角周波数 $\omega = 6.38 \text{ rad/s}$ 、ひずみ振幅 $\gamma = 0.001 \sim 0.4$ の範囲で貯蔵弾性率のひずみ振幅依存性を測定した。平行プレートと試料との接着はシアノアクリレート系の接着剤を用いた。試料の下側、上側の順に接着し、接着剤が固化するまで室温で静置した。

3. 結果と考察

3.1 貯蔵弾性率のひずみ振幅依存性

Fig.1に試料Aにひずみ振幅 $\gamma = 0.001$ から $\gamma = 0.4$ の範囲で低ひずみ側からくり返し3回測定した0℃における貯蔵弾性率のひずみ振幅依存性を示す。フィラーを高充てんした配合ゴムは線形領域が非常に狭く、ひずみが $\gamma = 0.01$ を越えると非線形性を示すようになる。一度高いひずみを受

Fig.1 Strain amplitude dependence of storage modulus by repetition of strain sweep for N220 filled compound at 0℃

Fig.2 Strain amplitude dependence of storage modulus in different ranges of strain sweep at 0℃

けた試料は、低ひずみ振幅域での貯蔵弾性率が大幅に低下する。ただし、その後同じひずみ履歴を受けても貯蔵弾性率の変化は小さい。

次に、ひずみ振幅の大きさの影響について試験結果をFig.2に示す。 $\gamma = 0.001$ から $\gamma = 0.01$ の比較的小さなひずみ振幅をくり返し加えた場合、わずかに貯蔵弾性率が低下する傾向がある。引き続き試料に $\gamma = 0.001$ から $\gamma = 0.05$ と与えるひずみ振幅を少し大きくすると、低ひずみ振幅領域の貯蔵弾性率が更に低下することがわかる。このように、ひずみ振幅を大きくしていくと低ひずみ振幅領域の貯蔵弾性率が低下し、与えるひずみ振幅 $\gamma = 0.001$ から $\gamma = 0.4$ に

Fig.3 Recovery in storage modulus after being kept at rest for various time at 0℃

なると、低ひずみ振幅領域の貯蔵弾性率は初期の貯蔵弾性率に対し、半分近くに低下することがわかる。

更に、試料に連続して3回ひずみ依存性を測定した後、同じ温度(0℃)で所定時間静置し、再び同様の方法で貯蔵弾性率のひずみ依存性を測定することによって、回復挙動を観測した。その結果をFig.3に示す。この図から約10分間程度の比較的短時間の静置によっても低ひずみ振幅領域での貯蔵弾性率がある程度回復する反面、60分間の静置でも完全には初期の値には戻らないことがわかる。これらの結果はフィラーを高充てんした配合ゴムに比較的大きなくり返し変形を与えると、貯蔵弾性率は大きく低下することおよび静置により経時的に貯蔵弾性率は回復するということを示している。

3.2 フィラーの表面性状による影響

この現象がフィラー特性によって変化するかどうかを見るためにフィラーの種類を変えて同様の実験をした。変形履歴は、ひずみ振幅 $\gamma = 0.001$ から $\gamma = 0.4$ の範囲で低ひずみ側から3回連続して測定することによって与える。所定温度(0℃~70℃)で所定時間静置し、再び0℃に戻し同様の方法で貯蔵弾性率のひずみ依存性を測定することにより回復挙動を観測した。

用いたそれぞれのカーボンブラックの電子顕微鏡写真と、滴定法で求めた表面酸性基量をFig.4に示す。グラフアイト化したカーボンブラック(#4000)は電子顕微鏡写真からも表面がグラフアイト構造になっていることおよびポリマーとの相互作用点の一つと考えられている酸性官能基も全くないことが確認された。また、グラフアイト化したカーボンブラックを用いた試料は、ポリマーとの相互作用の一つの指標である未加硫ゴム中のフィラーゲル分も全くできなかった。これらの結果からグラフアイト化したカーボンブラックは、前項で用いたカーボンブラック(N220)に比べてポリマーとの相互作用がかなり小さいものであることが結論できる。

Fig.5は各試料の貯蔵弾性率のひずみ振幅依存性の結果を示す。この図からN220を配合した試料Aに比べて、#4000を配合した試料Bは、第1回目の測定における貯蔵弾

	A;N220	B;N220 Graphitized(#4000)
TEM image
Amount of acidic functional group (meq/g)	0.016	0.000

Fig.4 TEM images and amounts of acidic functional group on the surface for two kinds of carbon black

Fig.5 Recovery in storage modulus after being kept for 60 minutes at 0℃

Fig.6 Recovery in storage modulus for N220 filled compound after being kept at rest for various time at 70℃

Fig.7 Recovery in storage modulus at various rest times for #4000 filled compound after being kept at rest for various time at 70℃

性率が高く、与えるひずみによる貯蔵弾性率の低下も大きいことがわかる。また、静置による回復の程度もやや大きい傾向を示している。しかし、どちらの試料も0℃での60分間の静置では、初期の値には戻らない。

次に、各試料を用いて静置する温度を70℃に変えた時の回復挙動を調べた。Fig.6は試料A、Fig.7に試料Bの結果を示す。試料A(Fig.6)では、0℃での静置に比べ若干よく回復するが、完全には初期の値には戻らない。しかし、

Fig.7にみられるように試料Bは、数分間の静置で貯蔵弾性率はほぼ初期の値まで回復している。更に、この挙動を詳しく確認するために、0, 10, 20, 40℃の各温度で所定時間静置し、 $\gamma = 0.001$ の時の貯蔵弾性率を用いて回復の割合を調べた。初期の貯蔵弾性率を $G'_{(0)}$ 、連続して3回高ひずみ振幅を与えた時の貯蔵弾性率を $G'_{(d)}$ 、所定時間静置後の貯蔵弾性率を $G'_{(r)}$ とする。連続してひずみ振幅を与えた時の貯蔵弾性率の低下に対する、静置後の回復した貯蔵弾性率の比を式(1)で算出した。

$$\{G'_{(r)} - G'_{(d)}\} / \{G'_{(0)} - G'_{(d)}\} \quad (1)$$

Fig.8は式(1)で求めた回復の割合の結果を示す。横軸は各温度での静置時間を、縦軸は式(1)より求めた回復の割合を示す。試料Aは、どの温度で静置しても0.6以上回復しないが、試料Bは、測定した0℃から40℃の範囲では静置時間とともに貯蔵弾性率が回復する現象が見られ、40℃では120分間静置するとほぼ初期の貯蔵弾性率に回復することがわかった。

そこで、試料Bの回復現象が、どのような要因で回復するのかを次のような手法で解析を試みた。この研究で示し

たようなフィラーを高充てんした配合ゴムに高ひずみ振幅を与えることで貯蔵弾性率が低下する現象は、フィラーによる凝集構造の破壊に起因していると考えられる。そして、静置することで貯蔵弾性率が回復することは、壊れたフィラーの凝集構造が再度形成されることを示している。また、温度が高くなると回復が早くなる現象は、マトリックスであるポリマーの粘度が低下することに起因しているのではないかと考えられる。

この予想を確かめるために、次のような解析を試みた。まず、ゴムのみの試料Cの周波数依存性の測定を行い、貯蔵弾性率の重ね合わせを行いシフトファクターを求める。次に、試料Bの回復試験で得られた温度の異なる測定結果の時間軸に関する重ね合わせを行いシフトファクターを求め比較を行った。Fig.9は試料Cの周波数依存性の測定結果を示す。測定はひずみ $\gamma = 0.001$ 、角周波数 $\omega = 0.638 \sim 191.4 \text{ rad s}^{-1}$ で周波数依存性を0～40℃の範囲で行った。次に基準温度0℃にとって得られた貯蔵弾性率の重ね合わせを行い、シフトファクターを求めた。Fig.10は試料Bの貯蔵弾性率の回復割合を、0℃を基準温度とし静置時間軸

Fig.8 Time dependence of the recovery function defined by eq.(1) for the filled compounds

Fig.10 Master curve obtained by the time-temperature superposition of recovery function for #4000 filled compound

Fig.9 Frequency dependence of storage modulus for the unfilled compound (matrix rubber)

Fig.11 Temperature dependence of the shift factor obtained from Fig.9 and Fig.10

に関する重ね合わせを行った結果を示す。ゴムのみの試料Cの周波数依存性より得られたシフトファクターの結果と試料Bの回復割合の重ね合わせより得られたシフトファクターの結果をFig.11に示す。両試験で得られたシフトファクターは良好に一致しており、このことはポリマーとの相互作用の小さいグラファイト化カーボンブラックを用いた試料Bの回復現象は、系の緩和時間換言すればマトリックスであるゴムの粘度に依存していることを示唆している。しかし、試料Aの回復現象は同様な解析手法では説明できなかった。試料Aに用いたカーボンブラックはポリマーとの相互作用が大きいことためゴムマトリックスに取り込まれた状態であると考えられる。このことが、マトリックスであるゴムの粘度だけで説明できない要因ではないかと考える。

4. 結 言

フィラーを高充てんした配合ゴムの粘弾性挙動に及ぼす変形履歴の影響とフィラー表面特性の関係について調べた。その結果以下の知見を得た。

- 1) フィラーを高充てんした配合ゴムにくり返し変形を与えると貯蔵弾性率は大きく低下することおよび静置により経時的に貯蔵弾性率は回復する。低下の程度は与えるひずみの増加とともに大きくなる。回復の割合は静置温度および時間に依存する。
- 2) くり返し変形履歴による粘弾性特性の変化挙動は、カーボンブラックの表面特性に依存する。グラファイト化カーボンブラックを高充てんした配合ゴムにおいて、貯蔵弾性率の変形による低下および静置による回復の割合は大きい。これはポリマーとの相互作用の小さいグラファイト化カーボンブラックがフィラー同士の凝集構造を形成しやすいことに起因している。
- 3) グラファイト化カーボンブラックを高充てんした配合

ゴムにおいて、貯蔵弾性率の回復挙動は、マトリックスであるゴムの粘度に依存していることを明らかにした。

引 用 文 献

- 1) Payne, A. R. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2273(1965)
- 2) Sone, K. : *Nippon Gomu Kyokaishi*, **69**, 171(1996)
- 3) Futamura, S. : *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 57(1991)
- 4) Saito, Y. : *Kautschus Gummi Kunststoffe*, **39**, 30(1986)
- 5) Kawakami, S., Hirakawa, H., Misawa, M. : *Nippon Gomu Kyokaishi*, **61**, 722(1988)
- 6) Alan, G. V. : *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 654(1996)
- 7) Takiguchi, E. : *Nippon Gomu Kyokaishi*, **61**, 327(1988)
- 8) Ohara, R. : *Nippon Gomu Kyokaishi*, **68**, 587(1995)
- 9) Amino, N., Uchiyama, Y. : *Tire Science & Technology*, **28**, 178(2000)
- 10) Amino, N., Uchiyama, Y., Iwai, T. : *Nippon Gomu Kyokaishi*, **74**, 110(2001)
- 11) Amino, N., Uchiyama, Y., Iwai, T. : *Nippon Gomu Kyokaishi*, **74**, 443(2001)
- 12) Akutagawa, K., Mouri, H. : *Nippon Gomu Kyokaishi*, **70**, 204(1997)
- 13) Wang, M. J., Patterson, W. J., Ouyang, G. B. : *Kautschus Gummi Kunststoffe*, **51**, 106(1998)
- 14) Isono, Y., Tamada, M., Kawahara, S. : the 13th Erasutoma Touronkai, p.84(2000)
- 15) Isono, Y., Seki, S., Suda, K., Kawahara, S. : the 14th Erasutoma Touronkai, p.160(2001)
- 16) Niedermeier, W., Frohlich, J., Luginsland, H. D. : *Kautsch. Gummi Kunststoffe*, **55**, 356(2002)

日本語表記参考文献

- 2) 曾根一祐：日ゴム協誌，**69**，171(1996)
- 5) 河上伸二，平川弘，三澤真：日ゴム協誌，**61**，722(1988)
- 7) 滝口栄二：日ゴム協誌，**61**，327(1988)
- 8) 大原利一郎：日ゴム協誌，**68**，587(1995)
- 10) 網野直也，内山吉隆，岩井智昭：日ゴム協誌，**74**，110(2001)
- 11) 網野直也，内山吉隆，岩井智昭：日ゴム協誌，**74**，443(2001)
- 12) 芥川恵造，毛利浩：日ゴム協誌，**70**，204(1997)
- 14) 五十野善信，玉田昌宏，河原成元：第13回エラストマー討論会講演要旨集(2000)p.84
- 15) 五十野善信，関信也，須田弘二，河原成元：第14回エラストマー討論会講演要旨集(2001)p.160

*

*

*

*

*